

15 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND

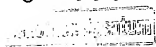


DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 30 09 183 A 1

51 Int. Cl. 3:  
F 16 L 59/00  
B 64 C 1/40  
B 29 J 1/02

20 Aktenzeichen: P 30 09 183.9-12  
22 Anmeldetag: 11. 3. 80  
48 Offenlegungstag: 26. 3. 81



30 Unionspriorität: 20 22 51  
19.07.78 FR 7916735

72 Erfinder:  
Ledru, Francois, Le Taillan Medoc, FR

71 Anmelder:  
Société Européenne de Propulsion, Puteaux,  
Hauts-de-Seine, FR

74 Vertreter:  
Kohler, R., Dipl.-Phys.; Schwindling, H., Dipl.-Phys.; Späth,  
S., Dipl.-Ing.; Rüdel, D., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.,  
Pat.-Anw., 7000 Stuttgart

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Thermisch isolierendes Verbundmaterial auf der Basis von Mineralfasern und Kunstharz

DE 30 09 183 A 1

DE 30 09 183 A 1

3009183

Patentansprüche

- (1.) Thermisch isolierendes Verbundmaterial, bestehend aus isolierenden Mineralfasern und einer Matrix aus einem polymerisierten, hitzehärtbaren Kunstharz, dadurch gekennzeichnet, daß die Mineralfasern aus hochreinem Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder einem keramischen Material bestehen, in einer Menge von etwa 25 bis 65 % des Gewichtes des Verbundmaterials vorliegen, sowie einen Durchmesser von weniger als etwa 15  $\mu\text{m}$  und eine Länge von mehr als etwa 3 mm aufweisen, und daß die Matrix aus einem kohlenstoffhaltigen Material besteht, das im Falle der Pyrolyse auf den Fasern eine Pyrocarbon-Matrix hinterläßt.
2. Verbundmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aus Aluminiumoxid bestehenden Mineralfasern mehr als 90 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthalten.
3. Verbundmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aus keramischem Material bestehenden Mineralfasern etwa 40 bis 60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und etwa 40 bis 60 %  $\text{SiO}_2$  enthalten.

130013/0889

BAD ORIGINAL

11-07-80

2

3009183

4. Verbundmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß seine thermische Leitfähigkeit weniger als  $0,3 \text{ W/m.K}$  beträgt.
5. Verbundmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß seine Oberfläche mit einem Schutzüberzug versehen ist.
6. Verbundmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einer zusätzlichen mechanischen Verstärkung versehen ist.
7. Verbundmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix aus einem geschäumten und polymerisierten Kunstharz besteht.
8. Verbundmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix aus einem polymerisierten Kunstharz besteht, das hohle, kugelförmige Teilchen enthält.

130013/0889

BAD ORIGINAL

11.03.80

3

3009183

Anmelderin:

SOCIETE EUROPEENNE  
DE PROPULSION  
3, Avenue de General de Gaulle  
Puteaux  
Frankreich

Stuttgart, den 10.03.1980

P 3830 S-C

Vertreter:

Kohler-Schwindling-Späth  
Patentanwälte  
Hohentwielstr. 41  
7000 Stuttgart 1

Thermisch isolierendes Verbundmaterial auf der  
Basis von Mineralfasern und Kunstharz

Die Erfindung betrifft ein thermisch isolierendes Verbundmaterial, bestehend aus isolierenden Mineralfasern und einer Matrix aus einem polymerisierten hitzehärtbaren Kunstharz.

130013/0889

Die Anwendungsbereiche, welche die vorliegende Erfindung im Auge hat, sind diejenigen, für die ein Produkt benötigt wird, das feuerbeständig ist, bei hohen Temperaturen ausgezeichnete wärmeisolierende Eigenschaften aufweist und eine sehr gute Beständigkeit gegen chemische Mittel besitzt. Bei diesen Anwendungsbereichen handelt es sich beispielsweise um die thermische Isolation in der Luft- und Raumfahrt, um Feuerschutzwände in Flugzeugen, Schiffen und Bauwerken, die Isolierung der Platten von Herdöfen usw.

Bei den Materialien, die gegenwärtig die vorstehend genannten Eigenschaften in sich vereinigen, handelt es sich allgemein um Produkte auf der Basis von Asbestfasern. Asbestfasern sind jedoch gesundheitsschädlich, so daß ihre Verwendung und insbesondere ihre Verarbeitung die Anwendung spezieller Maßnahmen auf dem Gebiet der Hygiene und Sicherheit erforderlich macht.

Demgemäß ist ein erstes Ziel der vorliegenden Erfindung, ein thermisch isolierendes Verbundmaterial zu schaffen, das die oben angegebenen Eigenschaften besitzt, ohne hierfür Asbestfasern verwenden zu müssen. Die Erfindung hat darüberhinaus das Ziel, ein Material zu schaffen, das in eine gewünschte Form gebracht oder bearbeitet werden kann und dessen mechanische Eigenschaften an den jeweiligen Anwendungszweck angepaßt werden können, ohne daß die thermischen Eigenschaften beeinträchtigt werden. Endlich hat die Erfindung auch noch das Ziel, ein thermisch isolierendes Verbundmaterial zu schaffen, dessen thermische Leitfähigkeit weit unter die Werte abgesenkt werden kann, die bisher erreichbar sind.

11-03-80

5

3009183

Das erfindungsgemäße Verbundmaterial ist von der eingangs genannten Art und dadurch gekennzeichnet, daß die Mineralfasern aus hochreinem Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder einem keramischen Material bestehen, in einer Menge von etwa 25 bis 65 % des Gewichtes des Verbundmaterials vorliegen, sowie einen Durchmesser von weniger als etwa  $15\mu\text{m}$  und eine Länge von mehr als etwa 3 mm aufweisen, und daß die Matrix aus einem kohlenstoffhaltigen Material besteht, das im Fall der Pyrolyse auf den Fasern eine Pyrocarbon-Matrix hinterläßt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verbundmaterial handelt es sich nicht nur um ein Produkt, das feuerfest ist und chemischen Angriffen widersteht, sowie sehr gute Isoliereigenschaften bei hohen Temperaturen aufweist, wie die bekannten Produkte auf der Basis von Asbestfasern, sondern es behält dieses Produkt seine Gestalt und seine isolierenden Eigenschaften auch nach einer Pyrolyse und es kann darüberhinaus seine thermische Leitfähigkeit auf sehr geringe Werte abgesenkt werden.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden aus Aluminiumoxid bestehende Mineralfasern verwendet, die mehr als 90 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthalten, oder aus keramischem Material bestehende Mineralfasern, die etwa 40 bis 60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und etwa 40 bis 60 %  $\text{SiO}_2$  enthalten. Die thermische Leitfähigkeit des Verbundmaterials kann dann einen Wert von weniger als 0,3 W/m.K annehmen, der deutlich niedriger ist als der mit Hilfe von Asbestfasern erzielbare kleinste Wert von 0,7 W/m.K, der auch erreicht werden kann, wenn in dem erfindungsgemäßen Material Siliciumdioxid-Fasern großer Reinheit verwendet werden.

130013/0889

11-07-80

6

3009189

Ein Anteil der Fasern von mehr als 25 Gew% wird gewählt, damit die Fasern dem Verbundmaterial den gewünschten mechanischen Zusammenhalt geben, wogegen ein Anteil von weniger als 65 Gew% gewählt wird, um Schwierigkeiten bei der Durchdringung der Fasermasse mit dem Kunstharz bei der Herstellung des Verbundmaterials zu vermeiden.

Der Durchmesser der Fasern wurde so klein gewählt, d.h. kleiner als etwa  $15\mu\text{m}$ , um ein Brechen der Fasern zu vermeiden. Übrigens ist der Durchmesser der Fasern allgemein größer als  $1\mu\text{m}$ , und zwar aufgrund der bei der Herstellung der Fasern vorliegenden Bedingungen.

Die Länge der Fasern von mehr als etwa 3 mm wurde gewählt, damit die Fasern ihre Funktion der mechanischen Verstärkung im Inneren des Verbundmaterials gut erfüllen. Es gibt keinen kritischen Maximalwert für die Länge der Fasern, so daß deren Maximallänge durch die Art der Faserherstellung bedingt ist. Man kann jedoch annehmen, daß die Verwendung von Fasern, deren Länge mehr als 300 mm beträgt, keine nennenswerte Verbesserung der mechanischen Festigkeit des Verbundmaterials ergibt.

Die Anordnung der Fasern im Verbundmaterial ist beliebig. Die Verteilung kann willkürlich sein, so daß die Fasern eine ungeordnete Masse bilden, oder nicht willkürlich, so daß sich die Fasern in Form eines Vlieses, Gewebes oder in einer sonst handelsüblichen Form präsentieren.

130013/0889

11-10-61

7

3009183

Die die Fasern umgebende Matrix besteht aus einem hitzehärtbaren, kohlenstoffhaltigen, polymerisierten Kunstharz. Vorzugsweise wird ein Phenoplast verwendet, das bei einer Kondensationstemperatur zwischen 150 und 200 C<sup>o</sup> oder auch durch Zugabe eines Katalysatorsystems bei Umgebungstemperatur polymerisierbar ist. Es können jedoch auch andere hitzehärtbare Kunstharze verwendet werden, wie beispielsweise Kresol- oder Xylenolharze, Aminoplaste vom Typ der Harnstoff-Formaldehyd- oder Melanyl-Formaldehyd-Harze, Polyimidharze usw..

Um das Gewicht des erhaltenen Endproduktes zu vermindern, können in das Kunstharz Elemente eingebracht werden, die dessen Dichte vermindern. So kann beispielsweise ein flüssiges Treibmittel, wie beispielsweise Freon oder Heptan, in einer Menge von 5 bis 20 Gew% in das flüssige Kunstharz vor der Imprägnierung der Fasern eingebracht werden, so daß ein Aufschäumen des Kunstharzes zwischen den Fasern stattfinden kann. Eine andere Möglichkeit zur Gewichtsverminderung besteht darin, in dem festen oder flüssigen Harz hohle Teilchen zu dispergieren, die Mikroblasen oder Mikrokugeln bilden und beispielsweise aus Siliciumdioxid oder Kohlenstoff bestehen können. Diese Teilchen haben einen Durchmesser von mehr als etwa 30 m und werden in einer Menge zugegeben, die etwa 5 bis 30 Gew% des Harzes beträgt.

Die Herstellung des Verbundmaterials erfolgt in der nachstehend angegebenen Weise.

130013/0889



Die Fasern werden in loser Form, als Vlies oder als Gewebeschichten eingesetzt, um die Faserverstärkung zu bilden. Bevor das Material in die gewünschte Form gebracht wird, wird das gewählte Kunstharz in der Faserverstärkung dispergiert, und zwar im Fall eines pulverförmigen Harzes im festen Zustand oder im Fall eines durch ein Lösungsmittel verdünnten oder in wässriger Lösung vorliegenden Harzes in flüssigem Zustand. In fester Phase erfolgt beispielsweise eine Vermischung der Fasern mit dem pulverförmigen Harz, während bei flüssiger Phase die Fasern beispielsweise durch Eintauchen in ein das verdünnte Harz enthaltende Bad imprägniert werden können, wobei das Lösungsmittel nach dem Trocknen verdampft wird. Es besteht auch die Möglichkeit, das feste oder flüssige Kunstharz über der Faserverstärkung auszubreiten und für ein Eindringen des Harzes zwischen die Fasern beim Formen des Materials in die gewünschte Gestalt Sorge zu tragen.

Die Formgebung erfolgt durch übliche Verfahren der spanlosen Verformung, beispielsweise durch Einbringen in Formen unter Anwendung von Unterdruck oder Überdruck, durch eine Übertragungs-Kompression (Vorheizen und anschließendes Komprimieren), durch Zentrifugieren oder auch durch Formen im Beutel im Hydroklaven oder Autoklaven, wobei das Produkt in eine Umhüllung eingeschlossen wird.

Die Polymerisation des Harzes in der Wärme oder bei Umgebungstemperatur unter Verwendung eines Katalysators erfolgt wenigstens teilweise während der Formung. Die Formungsbedin-

gungen hängen demnach von der Art des Harzes und der Polymerisation ab. Die Bedingungen sind außerdem von der Konfiguration des zu formenden Produktes abhängig (Gewichtsverminderung oder nicht).

Das erhaltene Verbundmaterial weist eine Gesamtheit von Eigenschaften auf, die es für viele Zwecke besonders geeignet machen.

So kann die Dichte zwischen 0,5 und 1,5 variieren, je nachdem, ob eine Gewichtsverminderung vorgenommen wurde oder nicht.

Wie bereits erwähnt, kann die Wärmeleitfähigkeit Werte annehmen, die bedeutend unter den kleinsten Werten liegen, die bisher erzielt wurden.

Die Erosionsbeständigkeit des Materials (Ablationswiderstand) ist größer als diejenige der bekannten Asbestprodukte.

Das Material behält einen guten Zusammenhalt und gute Eigenschaften hinsichtlich der Wärmeisolierung nach einer Pyrolyse. Es kann daher während einer begrenzten Zeit sehr hohen Temperaturen ausgesetzt werden, sofern die bei der Pyrolyse entstehenden Gase in Kauf genommen oder in Umhüllungen eingeschlossen werden können, die vorgesehen wurden, um eine mögliche Pyrolyse zu gestatten.

Das Material hat eine ausreichende strukturelle Festigkeit, um eine spanabhebende Bearbeitung zur Herstellung komplizierter Formteile zu gestatten und um Stößen, Schwingungen und Beschleunigungen zu widerstehen.

Gewisse Eigenschaften dieses Materials können durch die Anbringung von Verstärkungs- und/oder Schutzelementen verbessert werden.

So können die mechanischen Eigenschaften des Materials mittels ein- oder zweisinniger Verstärkungen verbessert werden, die von der gleichen Art sind wie die grundlegende Faserverstärkung, von dieser aber auch verschieden sein können. Diese Verstärkungen können im Verlauf der Herstellung des Materials eingebracht oder nach der Herstellung an der Oberfläche angebracht werden. Beispielsweise können Gewebe aus Quarzfasern, Glasfasern oder Kohlentoffasern verwendet werden, die im Verlauf der Herstellung eingebracht werden, so daß sie von der Matrix aufgenommen werden. Man kann auch metallische Verstärkungen verwenden, beispielsweise aus rostfreiem Stahl, Aluminium, Titan usw., die in Form von Folien oder Blechen angebracht oder durch Sprühen, elektrolytisch oder im Vakuum aufgebracht werden.

Im übrigen kann die Oberfläche des Materials aus verschiedenen Gründen mit einer Verkleidung oder Beschichtung versehen werden, beispielsweise zur Verstärkung des Materials in mechanischer Hinsicht, zum Schutz der Oberfläche gegen einen Angriff chemischer oder einen Abrieb verursachender Produkte, zum Einschluß des Materials in eine geschlossene Umhüll-

8  
M

3009183

lung zur Verbesserung seines Widerstandes gegen eine Oxydation bei hoher Temperatur und um gegebenenfalls eine Pyrolyse zuzulassen, sowie zur Verkleidung des Materials, um bestimmte ästhetische Wirkungen zu erzielen.

Der Oberflächenschutz kann während oder nach der Herstellung angebracht werden. Um einen Oberflächenschutz zu erzielen, können ein- oder zweisinnige Materialien verwendet werden, wie beispielsweise Gewebe aus Kohlenstoff-, Siliciumdioxid- oder Glasfasern, oder metallische Werkstoffe, wie rostfreier Stahl, Aluminium, Titan usw., die in Form von Folien oder durch Aufsprühen, Elektrolyse oder Aufdampfen aufgebracht werden, oder auch Schichtstoffe oder dekorative Bezüge, wie z.B. Stoffe, Schichtwerkstoffe, Vertäfelungen, Holz, Farben, Lacke usw..

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen den Aufbau und die Eigenschaften von Verbundmaterialien nach der Erfindung.

#### Beispiel 1

Das Verbundmaterial nach diesem Beispiel wurde aus Keramikfasern mit einem Durchmesser zwischen 2 und 5  $\mu$ m und einer Länge zwischen 150 und 250 mm sowie einem Phenolharz vom Resoltyp hergestellt. Um die Fasern mit dem Phenolharz zu imprägnieren, wurde das Phenolharz auf die Fasern aufgebracht. Das Phenolharz wurde anschließend bei einer Temperatur von  $160 \pm 5^\circ\text{C}$  unter einem Druck von  $10 \pm 1$  bar während einer Zeit von zwei Stunden kondensiert.

130013/0889

ORIGINAL

Das Material hatte die folgenden Eigenschaften:

Fasergehalt	60 Gew.%
Dichte	1,35
Druckfestigkeit	70 MPa
Kerbzähigkeit	0,20 J/cm <sup>2</sup>
Biegefestigkeit	55 MPa
Biegemodul	6800 MPa
Zugfestigkeit	24 MPa
Zugmodul	6100 MPa
Dehnung	0,51 %
Wärmeausdehnung	16,7 · 10 <sup>-6</sup>
Wärmeleitfähigkeit	0,25 W/m K
Wärmebeständigkeit bis	400°C

Das Material weist eine gute Beständigkeit gegenüber Mineralsäuren, abgesehen von Flußsäure und Salpetersäure sowie Metallsalzen auf, die neutral sind oder bei der Hydrolyse eine saure Reaktion ergeben. Seine Anwendung ist jedoch nicht zu empfehlen, wenn es ätzenden alkalischen Lösungen oder deren hydrolysierbaren Salzen ausgesetzt ist.

Das Material weist eine hohe Wärmebeständigkeit auf. Eine thermische Zersetzung beginnt bei etwa 400°C. Das Material hat ebenfalls eine gute Ablationsbeständigkeit und Beständigkeit gegenüber Wärmeshocks.

Wenn einem Probekörper von 50 mm Durchmesser und 20 mm Dicke ein Wärmestrom von  $110 \text{ cal/cm}^2\text{s}$  zugeführt wird, so nimmt die dem Wärmestrom abgewandte Fläche nach zwei Minuten eine Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  an. Der Probekörper hat dann 40 % seines Gewichtes verloren, jedoch behält der Restkörper seine Form und eine gute mechanische Stabilität. Bei einem Wärmestrom von  $20 \text{ cal/cm}^2\text{s}$  erreicht die dem Wärmestrom abgewandte Seite eine Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  nach fünf Minuten. Bei dieser Temperatur ist ein stationärer Zustand erreicht. Der Probekörper verliert im Verlauf von etwa 30 Minuten 25 % seines Gewichtes. Der Verlust ist im wesentlichen durch eine Pyrolyse des Harzes bedingt. Das Material behält eine gute Festigkeit und Formstabilität.

#### Beispiel 2

Das verstärkte Verbundmaterial gemäß Beispiel 2 wurde unter den gleichen Bedingungen hergestellt wie das Verbundmaterial nach Beispiel 1, jedoch wurden 5 Gew% der Keramikfasern durch ein Glasfasergewebe mit Gazebindung und einem Gewicht von etwa  $55 \text{ g/m}^2$  ersetzt, das regelmäßig im Material verteilt wurde. Es zeigte sich eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, während die anderen Eigenschaften unverändert blieben.

	Material nach Beispiel 1	Material nach Beispiel 2
Zugfestigkeit (MPa)	24	30
Biegefestigkeit (MPa)	55	70
Biegemodul (MPa)	6800	8800
Druckfestigkeit (MPa)	70	100
Kerbzähigkeit (J/cm)	0,20	0,40

### Beispiel 3

Ein Probekörper von 2 mm Dicke des nach Beispiel 1 erhaltenen Materials wurde auf jeder Seite mit einer Schutzschicht versehen, die aus einer Folie aus rostfreiem Stahl von 0,05 mm Dicke bestand. Diese Schutzschicht verstärkte beträchtlich das Material und schützte es wirksam gegen Oxydation, denn es behielt seine materiale Integrität und wurde nicht durchlöchert, als es während einer Zeit von mehr als 70 Minuten einer Flamme von 1100°C ausgesetzt wurde. Die Temperatur der kalten Seite blieb unter 400°C und stabilisierte sich schnell im Verlauf des Versuches bezüglich des Verhaltens gegenüber Feuer.

### Beispiel 4

Das Verbundmaterial nach diesem Beispiel wurde aus Keramikfasern mit einem Durchmesser zwischen 2 und 5  $\mu$ m und einer Länge zwischen 150 und 250 mm, einem Phenolharz vom Resoltyp hergestellt, dem 10 Gew% eines Katalysators und 15 Gew%

18  
15

3009183

Freon 113 hinzugefügt worden war. Die Polymerisation fand in einer Formeinrichtung bei Umgebungstemperatur statt und wurde von einem zweistündigen Aushärten bei 80°C gefolgt. Das Material hatte die folgenden Eigenschaften:

Dichte	0,7
Zugfestigkeit	16 MPa
Zugmodul	4000 MPa
Biegefestigkeit	45 MPa
Biegemodul	4700 MPa
Druckfestigkeit	28 MPa
Kerbzähigkeit	0,14 J/cm <sup>2</sup>
Wärmeleitfähigkeit	0,2 W/m.K
Wärmeausdehnung	20.10 <sup>-6</sup>

Es versteht sich, daß die vorstehende Beschreibung keinen beschränkenden Charakter hat und die Erfindung nach anderen Varianten ausgeführt werden kann, ohne den durch die nachfolgenden Ansprüche gegebenen Schutzbereich zu verlassen.



- (21) Application No 8008241  
(22) Date of filing 11 Mar 1980  
(30) Priority data  
(31) 7918735  
(32) 19 Jul 1979  
(33) France (FR)  
(43) Application published  
11 Mar 1981  
(51) INT Cl<sup>3</sup>  
C08K 7/04 C08J 9/00  
C08L 61/10  
(52) Domestic classification  
C3R 1C C1 C22 C33A  
C5B1 C5B2 C6AX C6X  
L2CX L4C L6X V  
C3C 100 101 107 111  
136 154 181 422 503 520  
522 570  
C3Y B262 B2B4 B2B6  
B2B7 F112 F115 G200  
G210 G230 H100 H200  
H220

- (56) Documents cited  
GB 1445975  
GB 1440265  
GB 1416187  
GB 1352534  
GB 1273152  
GB 1243098  
GB 1226731  
GB 1212396  
GB 916767

- (58) Field of search  
C3C  
C3N  
C3R  
C3V

- (71) Applicants  
Société Européenne de  
Propulsion, 3 Avenue du  
Général de Gaulle, 92800  
Puteaux, France

- (72) Inventor  
François Ledru

- (74) Agents  
McNeight & Lawrence,  
Regent House, Heaton  
Lane, Stockport, Cheshire  
SK4 1BS

(54) Thermal insulation composite material

(67) A thermal insulation composite material comprising insulating mineral fibres bonded in a matrix formed by a polymerized thermosetting resin, wherein the fibres are selected from highly pure silica fibres, alumina fibres and ceramic fibres, said fibres representing about 25 to 65% by weight of the polymerized resin-fibres

composite material, and having a diameter less than about 15 microns and a length greater than about 3 mm, whereas the matrix is a carbon-containing product capable of leaving a pyrocarbon matrix subsisting on the fibres in the case of pyrolysis of the material. The matrix may be formed by a polymerized expanded resin or by a polymerized resin containing hollow spherical particles. The resin is preferably a phenolic resole resin.

## SPECIFICATION

## Thermal insulation composite material

The present invention relates to a thermal insulation composite material comprising insulating mineral fibres bonded in a matrix formed by a polymerized thermosetting resin.

The fields of application aimed at in the present invention are those where the product required should have a good resistance to fire, excellent thermal insulation properties at high temperatures and a good resistance to chemical agents. By way of indication, these fields cover for example, thermal insulation in aeronautics and aerospace systems, fire-trap partitions used in aircrafts, the navy and the building trade, protection of floors, etc.

At the present time, the materials re-grouping all the aforesaid properties normally contain asbestos fibres. But, asbestos fibres have been found to be dangerous for the health, and their use, and in particular their manipulation require the need for special hygiene and safety precautions.

It is therefore a first object of the present invention to propose a thermal-insulating composite material having all the aforesaid properties without making use of asbestos fibres. It is another object of the invention to obtain a material capable of being shaped or machined and whose mechanical properties are adaptable to the proposed conditions of use, without its heat-insulating properties being impaired. Finally, it is a further object of the invention to supply a heat-insulating composite material whose thermal conductivity can be lowered to well below the minimum values obtained so far.

The composite material according to the invention is of the type defined at the beginning of the present description and its characteristic features are that the fibres are selected from the group including highly pure silica fibres, alumina and ceramic fibres, that they represent between about 25 and 65% by weight of the polymerized resin-fibres composite material, that their diameter is less than about 15 microns and their length is greater than about 3mm, and that the matrix is a carbon containing substance capable of leaving a pyrocarbon matrix subsisting on the fibres, in case of pyrolysis of the material.

Not only is the product obtained flame-resistant and resistant to chemical agents, and showing very good insulating qualities at high temperature, in the same way as the known products containing asbestos fibres, but also said product retains its integrity and its insulating properties after pyrolysis, and in addition, its thermal conductivity can be lowered to very small values.

For example, according to a preferred embodiment of the invention, the mineral fibres used are alumine fibres containing at least 90%  $Al_2O_3$  or silico-aluminous ceramic fibres containing between 40 and 60%  $Al_2O_3$  and between 40 and 60%  $SiO_2$ . The thermal conductivity of the material can then reach a value less than 0.3 W/m. °K, which is clearly below the minimum yield of 0.7 W/m. °K currently obtained with asbestos-containing products, which yield can be equalized when using highly pure silica fibres in the material according to the invention.

The Wt.% of fibres is selected to be greater than 25% in order to obtain an adequate mechanical strength from the fibrous reinforcement and less than 65% in order to avoid difficulties of penetration of the resin inside the fibrous reinforcement when the material is produced.

The diameter of the fibres is selected to be small enough, i.e. less than 15 microns, to avoid the fibres being brittle. Said diameter is also generally greater than about 1 micron because of the conditions in which the fibres are obtained.

The length of the fibres is selected to be greater than about 3 mm so that said fibres can act as a mechanical reinforcement inside the insulating material. There is no critical maximum value for the length of the fibres other than that dictated by the method used to produce said fibres. It is nonetheless an accepted fact that the use of fibres longer than 300 mm does not bring any significant improvement in the mechanical strength of the composite material.

The way the fibres are distributed in the material is immaterial: it can be either random, the fibres being loosely distributed, or not, the fibres being spread in sheet or cloth form, or in any other marketable form.

The matrix embedding the fibres is a polymerized thermo-setting resin containing carbon. A phenol-formaldehyde resin, polymerizable at a poly-condensation temperature varying between 150 and 200°C, or cold polymerizable by addition of a catalytic system, is preferably used.

Other thermo-setting resins can also be used, such as for example cresol or xylenol resins, aminated resins of the formaldehyde urea or formaldehyde melamine type, polyimide resins, etc.

In order to obtain a lightweight final product, it is possible to incorporate to the resin, elements which permit a density reduction. For example, a liquid expanding agent (such as freon or heptane) can be incorporated to the liquid resin in the proportion of 5 to 20% by weight, before the fibres are impregnated so as to allow an expansion of the resin between the fibres. Another density-reducing method consists in dispersing homogeneously into the solid or liquid resin, some hollow particles forming micro-balls or micro-spheres for example, in silica or carbon, the said particles having a diameter greater than 30 microns and being added in a proportion which, by weight, corresponds to between 5 and 30% of the weight of the resin.

The composite material is produced as follows.

The fibres are deposited either loosely, or in sheets or layers of woven fibres to form a fibrous

reinforcement. Before giving the material the desired final shape, the selected synthetic resin is dispersed into the fibrous reinforcement, in solid phase in the case of a pulverulent resin, or in liquid phase in the case of a resin diluted in a solvent or in aqueous solution. With the solid phase, the fibres are for example mixed with the pulverulent resin, and with the liquid phase, the fibres can be impregnated by immersion into a diluted resin bath, the solvent being evaporated after drying. It is also possible to spread the solid or liquid resin over the fibrous reinforcement, in which case the resin penetrates between the fibres when the material is shaped.

A conventional molding technique is used for shaping the material, such as for example vacuum molding, or compression molding, or transfer-compression molding (preheating followed by a compression), or by centrifuging, or else by "bag molding" (the product being enclosed in a bag) in hydroclave or autoclave.

The polymerization of the resin at high temperature, or at room temperature with a catalyst, is produced, at least partly, at the moulding stage. The molding conditions are therefore dependent on the type of resin used and on the polymerization. Such conditions are also dependent on the configuration of the material to be molded (whether or not it is a light weight material).

The composite material obtained is found to have a series of characteristics which make it particularly efficient.

For example, the density can vary between 0.5 and 1.5, depending on whether or not the product is lightweight.

The thermal conductivity can, as already indicated, reach values that are well below the currently obtained minima.

The resistance of the material to erosion (or resistance to ablation) is greater than that of the already known products containing asbestos.

The material retains a good integrity and good thermal-insulating properties after pyrolysis. It can therefore be subjected to high temperatures for a limited period whenever the smokes produced by the pyrolysis are tolerated or are confined, due to the confinement of the material to allow the pyrolysis.

The material shows enough structural integrity to allow it to be worked into complex shapes and to withstand shock, vibrations and accelerations.

A number of properties of the material can be improved by the addition of reinforcement and/or protection elements.

For example, the mechanical properties of the material can be improved by way of a single- or bi-directional reinforcement of the same nature as that of the basic fibrous reinforcement, or of a different nature. Said reinforcements can be incorporated to the material when this is produced or can be added superficially after production. By way of example, silica, or glass- or carbon-cloths can be used and incorporated at production time so as to be entrapped in the matrix. Metallic reinforcements (such as stainless steel, aluminium, titanium, etc.) can also be used in sheet form (folds) or deposited by spraying, or by electrolysis or in vacuum.

Moreover, a coating may be added to the surface of the material for different purposes: reinforcement of the material from a mechanical standpoint, protection of the surface against chemical or abrasive products for example, confinement of the material in an airtight chamber to improve its resistance to oxidation at high temperature, and permit any pyrolysis required, dressing the material to give it a particularly attractive aspect.

Superficial protections can be added during or after the production. For such protections, single- or bi-directional materials can be used such as carbon, silica or glass cloths, or metallic materials (stainless steel, aluminium, titanium, etc.) in sheet form or deposited by spraying, electrolysis or in vacuum, or else decorative laminates or films such as fabrics, veneers, paints, lacquers, etc.

The following examples illustrate the qualities of the material according to the invention.

#### EXAMPLE 1

According to this example, a composite material is prepared from ceramic fibres whose diameter varies between 2 and 5 microns and whose length varies between 150 and 250 mm, and from a resin type phenolic resin.

The fibres are impregnated by the spread impregnation technique. Thereafter the resin is poly-condensed at a temperature of  $160 \pm 5^\circ\text{C}$  under a pressure of  $10 \pm 1$  bars for 2 hours.

The characteristics of the material are as follows:

— Fibre content	: 60% by weight
— density	: 1.35
— compressive strength	: 70 MPa
— impact strength	: 0.20 J/cm <sup>2</sup>
— flexural strength	: 55 MPa

	— flexural strength	: 6800 MPa	
	— tensile strength	: 24 MPa	
	— tensile modulus	: 6100 MPa	
	— elongation	: 0.51%	
5	— thermal expansion	: $16.7 \cdot 10^{-6}$	5
	— thermal conductivity	: 0.25 W/m. °K	
	— first signs of heat deterioration	: 400°C	

10 Apart from hydrofluoric and nitric acids, said material shows a good inertia towards mineral acids and metal salts, whether they are neutral or give an acid reaction by hydrolysis. It is not recommended with either caustic alkaline solutions or their hydrolyzable salts.

The material shows a high stability under heat with first signs of heat deterioration at about 400°C. It also shows a good resistance to ablation and thermal shock.

15 When a test-sample of 50 mm diameter and 20 mm thickness receives a heat flux of 110 calories/cm<sup>2</sup>. sec., the temperature of the face opposite to said flux is 500° after two minutes, the test-sample has then lost 40% of its weight, the remaining part retaining a good integrity. For a flux of 20 calories per cm<sup>2</sup> sec, the temperature of the face opposite to the flux is 500°C after five minutes then reaches a more stable rate, the test-sample loses 25% of its weight after 30 minutes, which loss is due mainly to the pyrolysis of the resin, the material retaining a good integrity.

#### 20 EXAMPLE 2

According to this example, a material with reinforcement is produced in the conditions of Example 1, replacing the 5% by weight of ceramic fibre with a glass cloth with gauze armature weighing about 55 g per m<sup>2</sup>, distributed regularly in the material.

25 The mechanical characteristics are found to be considerably improved, the other properties being unchanged.

	Material according to Example 1	Material according to Example 2
Tensile strength (MPa)	24	30
Flexural strength (MPa)	55	70
Flexural modulus (MPa)	6800	6800
Compressive strength (MPa)	70	100
Impact strength (J/cm <sup>2</sup> )	0.20	0.40

#### EXAMPLE 3

30 A test-sample of 2 mm thickness of the material obtained according to Example 1 is coated on each face with a protective layer constituted of a tin foil 5/100th mm thick. Said coating considerably reinforces the material and protects it efficiently against oxidation, the test-sample retaining its integrity and not being burnt through when subjected to a flame of 1100°C for over 30 minutes. The temperature of the cold face is less than 400°C and becomes rapidly stable throughout the fire reaction test.

#### EXAMPLE 4

35 According to this example, a composite material is prepared from ceramic fibres with a diameter varying between 2 and 5 microns, and a length varying between 150 and 250 mm, and from a resin

type phenolic resin added with 10% catalyst and 15% freon 113 by weight.

The polymerization is done in a conformator at room temperature, and is followed by a postcure of 2 hours at 80°C.

The characteristics of the material are as follows:

5	— density	: 0.7	5
	— tensile strength	: 16 MPa	
	— tensile modulus	: 4000 MPa	
	— flexural strength	: 45 MPa	
	— flexural modulus	: 4700 MPa	
10	— compressive strength	: 28 MPa	10
	— Impact strength	: 0.14 J/cm <sup>2</sup>	
	— thermal conductivity	: 0.2 W/m.°K	
	— thermal expansion	: 20.10 <sup>-6</sup>	

15 It is understood that the foregoing description is in no way restrictive and that the invention may be performed according to variant embodiments without departing from the scope of protection defined in the accompanying claims. 15

#### CLAIMS

1. A thermal insulation composite material comprising insulating mineral fibres bonded in a matrix formed by a polymerized thermosetting resin, wherein the fibres are selected from the group including 20 highly pure silica fibres, alumina fibres and ceramic fibres, said fibres representing about 25 to 65% by weight of the polymerized resin-fibres composite material, and having a diameter less than about 15 microns and a length greater than about 3 mm, whereas the matrix is a carbon-containing product capable of leaving a pyrocarbon matrix subsisting on the fibres in the case of pyrolysis of the material.
2. A composite material as claimed in claim 1, wherein the mineral fibres are alumina fibres 25 containing more than 90% of  $Al_2O_3$ .
3. A composite material as claimed in claim 1, wherein the mineral fibres are silica-aluminous ceramic fibres containing about 40 to 60%  $Al_2O_3$  and about 40 to 60%  $SiO_2$ .
4. A composite material as claimed in any one of claims 1 to 3, whose heat conductivity is less than 0.3 W/m. °K.
5. A composite material as claimed in any one of the preceding claims, and having a surface 30 coated with a layer of protection.
6. A composite material as claimed in any one of the preceding claims comprising a mechanical reinforcement in addition to the said mineral fibres.
7. A composite material as claimed in any one of the preceding claims, wherein the matrix is 35 formed by a polymerized expanded resin.
8. A composite material as claimed in any one of the preceding claims, wherein the matrix is formed by a polymerized resin containing hollow spherical particles.
9. A thermal insulation composite material substantially as described herein.